

J Dauris

1968

II - Synthèses et transpositions de s-Triazolo-as-Triazine *

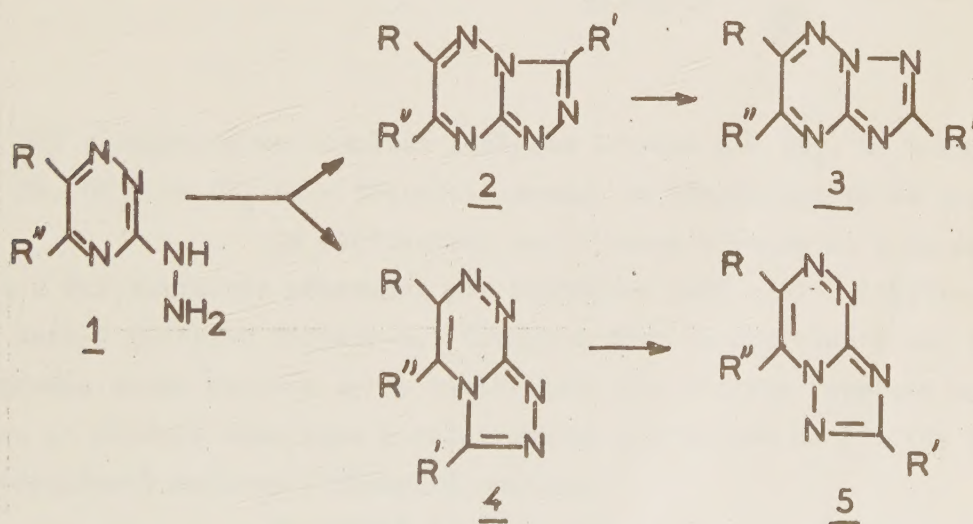
par J. DAUNIS, R. JACQUIER et Ph. VIALLEFONT

(Service Chimie PC 1, Faculté des Sciences, ENSCM
8, Rue de l'Ecole Normale, Montpellier.

Résumé :

Diverses hydrazino-3 hydroxy-5 as-triazines ont été cyclisées en s-triazolo as-triazines. Suivant l'agent de cyclisation on obtient soit les s-triazolo (3,4-b) as-triazines, soit un mélange de celles-ci et de s-triazolo (3,4-c) as-triazines. Ces dernières se transposent en milieu acide ou par la chaleur en s-triazolo (2,3-c) as-triazines isomères. Les produits ont été identifiés par synthèses univoques, par leurs spectres U.V. et R.M.N.

Dans le cadre de nos études en série triazine** nous nous sommes intéressés aux réactivités relatives des atomes d'azote en position 2 et 4 du cycle triazine. Pour cela nous avons envisagé les réactions de cyclisation d'hydrazino-3 triazines qui conduisent aux s-triazolo as-triazines. Nous avons étudié également les conditions de transposition des produits obtenus en s-triazolo as-triazines isomères : ces réactions peuvent se schématiser de la façon suivante :



(*) Ce mémoire constitue l'une des parties de la thèse de doctorat ès-sciences de J. D

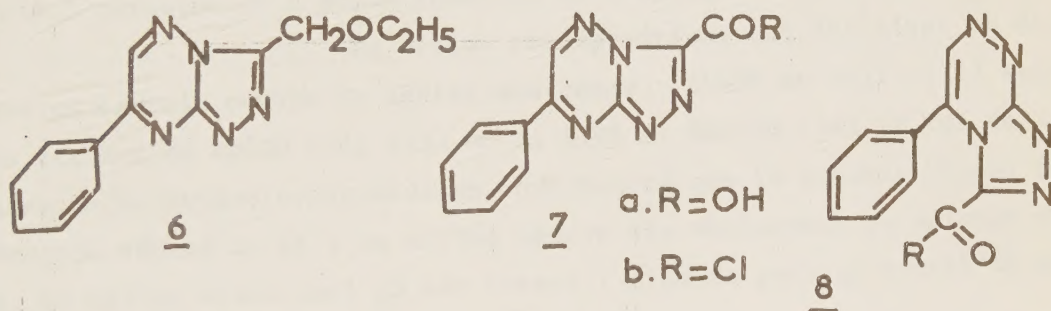
(**) Toutes les triazines citées dans ce mémoire sont du type as-triazine.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555618_0004

Le premier problème de la cyclisation sur l'atome d'azote en 2 ou en 4 du cycle triazine avait déjà été abordé par divers auteurs : FUSCO et ROSSI (1) ont montré que dans le cas où $R = H$, $R' = COCl$ et $R'' = C_6H_5$, la cyclisation s'effectuait vers l'atome d'azote en 2 ; en effet, partant de l'hydrazino-3 phényl-5 triazine 1 ($R = H$, $R'' = C_6H_5$) qu'ils traitent par le chlorure de l'acide éthoxyacétique, ils obtiennent le composé bicyclique 6. L'action de l'acide bromhydrique sur ce dernier suivie d'une oxydation par ¹permanganate de potassium conduit à l'acide 7a. Celui-ci sous forme de chlorure d'acide 7b reste inaltéré par réaction de FRIEDEL et CRAFTS ce qui élimine la structure 8 qui serait cyclisable par une telle réaction. Le produit obtenu par décarboxylation de 7a est identique à celui trouvé lors de l'action de l'acide formique sur 1 ($R = H$, $R'' = C_6H_5$), montrant que dans ce cas également, la cyclisation met en jeu l'atome d'azote en 2 du cycle triazine. Ces deux résultats ont été généralisés sans autre démonstration aux cas où $R = R' = C_6H_5$, $R = H$, $R' = CH_3$, $R'' = C_6H_5$, $R = CH_3$, $R' = H$, $R'' = OH$.



HADACEK (2) a rapporté un résultat analogue lorsque $R = CH_3$, $R' = CH_3$ ou C_6H_5 et $R'' = OH$, CO_2H ou CH_3 sans toutefois donner de démonstration de structure.

La cyclisation sur l'atome d'azote en 2 du cycle triazine a été retrouvée récemment par DORNOW et coll. (3) : l'hydrazino-3 amino-4 céto-5 méthyl-6 dihydro-4,5 triazine dont la position 4 est bloquée par un groupe amino apporte après cyclisation par l'acide formique puis désamination, un produit identique à celui obtenu par action de l'acide formique sur l'hydrazino-3 hydroxy-5 méthyl-6 triazine.

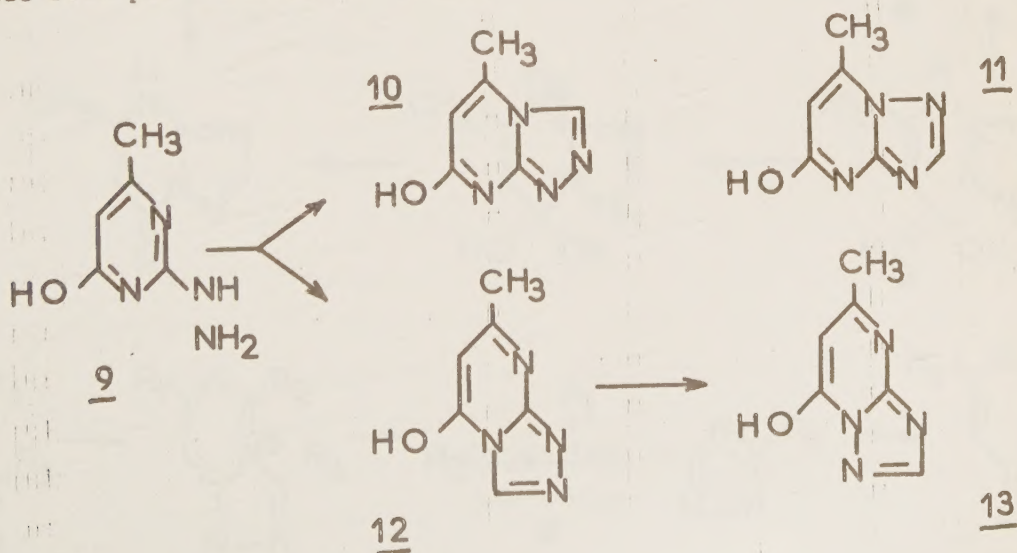
Un brevet (4) confirme ce sens de cyclisation en identifiant les produits précédents avec ceux obtenus de façon univoque par condensation d'acides α -cétoniques et de diamino-3,4 triazoles-1,2,4.

D'ALO et MASSERINI (5) vérifient ces résultats puisque partant de l'hydrazino-5 méthyl-6 s-triazolo as-triazine, ils obtiennent une di-s-triazolo as-triazine dont la synthèse n'est possible que si le produit de départ a une structure s-triazolo (3,4-b) as-triazine 2 ($R = CH_3$, $R' = H$, $R'' = NH-NH_2$). Le seul cas où l'azote en 4 du cycle triazine est mis en jeu lors de la cyclisation, est celui décrit par DORNOW et coll. (6) partant de la diméthyl-2,4 hydrazino-3 céto-5 dihydro-4,5 triazine, ils obtiennent la céto-5 diméthyl-6,8 s-triazolo (3,4-c) as-triazine.

Enfin nous devons rappeler que les s-triazolo as-triazines ont été synthétisées pour la première fois en 1950 par HOGGARTH (7) (8) puis en 1954 par TAYLOR (9), par condensation d' α -dicétones avec des diamino-3,4 triazoles-1,2,4.

Le deuxième problème concerne la transposition du cycle triazole dans ces produits. Jusqu'à présent elle ne semble pas avoir été envisagée, bien que certains produits en résultant aient été préparés par DORNOW et coll. (10), par condensation de diamino-3,4 céto-5 méthyl-6 dihydro-4,5 triazine et d'acide formique ou acétique.

De telles transpositions ont été mises en évidence dans un certain nombre de séries analogues : ALLEN et coll. (11) reprenant les travaux de BULOW (12) (13) et de BIRR et WALTER (14) en vue de la préparation de triazolo-pyrimidines, ont montré que le produit obtenu en fin de réaction dépend du pH ; en milieu neutre ils obtiennent un mélange de 10 et 12, en milieu acide seul 13 est obtenu ; d'autre part 12 traité soit en milieu acide soit par chauffage donne 13.

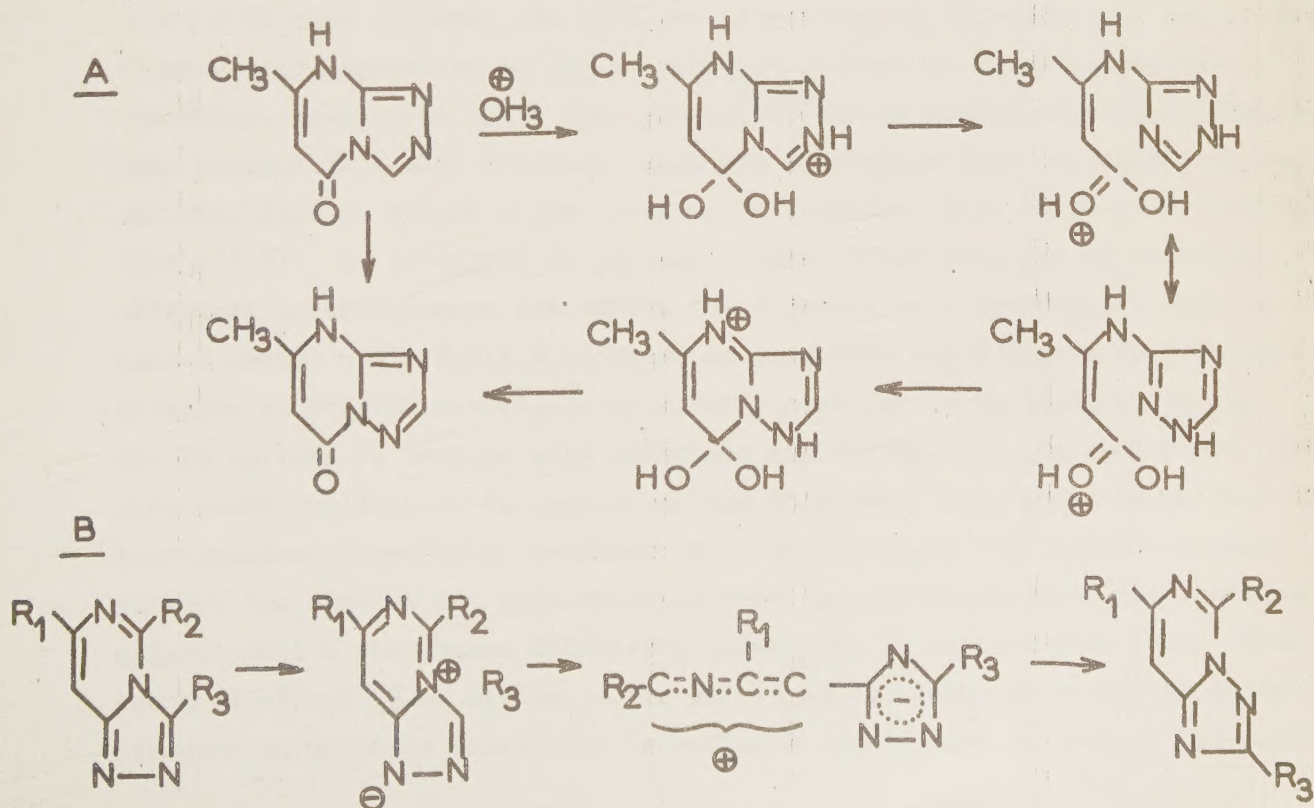


Ce résultat a été retrouvé par WILLIAMS (15) avec des produits de même structure mais possédant des substitutions différentes. SPICKETT et WRIGHT (16) précisent l'influence du solvant ainsi que celle des substitutions.

En 1965 TEMPLE et coll. (17) lors de la cyclisation d'hydrazino-6 purines, mettent en évidence la transposition de s-triazolo (3,4-i) purines en s-triazolo (5,1-i) purines isomères, soit par chauffage, soit en milieu acide.

Enfin MILLER et ROSE (18) (19) ont récemment trouvé une transposition semblable dans la série s-triazolo pyrazine, celle-ci se produisant seulement par traitement en milieu acide.

Deux mécanismes ont été proposés pour interpréter ces transpositions ; l'un par ALLEN et coll. (11) et par SPICKETT et WRIGHT (A) (16), qui est semblable à celui de la transposition de DIMROTH (20), fait intervenir l'attaque d'un agent nucléophile en milieu acide sur l'atome de carbone en α de l'azote commun aux deux cycles, suivie de l'ouverture du cycle triazine et de sa recyclisation ; le second est dû à MILLER et ROSE (B) (19) qui cherchent à interpréter la transposition, en absence de tous solvant ces auteurs proposent la formation de zwitterions intermédiaires, ouverture du cycle triazine puis recyclisation.



Nos produits de départ ont été l'hydrazino-3 hydroxy-5 méthyl-6 triazine 14a, l'hydrazino-3 hydroxy-5 phényl-6 triazine 14b, et le produit non substitué en 6, l'hydrazino-3 hydroxy-5 triazine 14c ; les agents de cyclisation utilisés ont été soit acide (acide formique, acide acétique, chlorure de benzoyle), soit neutre (formiate d'éthyle, orthoacétate d'éthyle, acétate d'éthyle et sulfure de carbone). Nous avons essayé également de cycliser les hydrazones, obtenues par action d'un aldéhyde sur le groupe hydrazino, au moyen de brome dans l'acide acétique ou de tétracétate de plomb.

Nous envisagerons successivement les résultats obtenus à partir de chacun des produits 14a, 14b et 14c.

Série de l'hydrazino-3 hydroxy-5 méthyl-6 triazine 14a.

Les cyclisations à partir de 14a avaient été abordées comme nous l'avons signalé, d'une part par DORNOW (3) d'autre part par FUSCO (1) ; ce dernier obtient par action de l'acide formique un produit fondant à 266°, tandis que le premier le synthétisant de façon identique, le décrit comme fondant à 275°. Nous avons repris la cyclisation de 14a par l'acide formique et avons obtenu un seul produit fondant à 275° ; le spectre de RMN du produit brut de réaction ne présente que deux pics montrant ainsi la présence d'un seul isomère. De plus, en effectuant la réaction dans des conditions douces (agitation de 14a en présence d'acide formique à température ambiante), nous avons isolé 15a, produit ^{stable} en milieu neutre même après ébullition pendant 12 h dans l'alcool, mais qui se cyclise très rapidement en 16a par chauffage en milieu acide (soit acide formique, soit acide chlorhydrique très dilué). La structure de 16a est prouvée d'une part par sa synthèse effectuée antérieurement par DORNOW (3) à partir de l'hydrazino-3 amino-4 céto-5 méthyl-6 dihydro-4,5 triazine et par ILFORD (4) à partir de diamino-3,4 triazole et d'acide pyruvique, et d'autre part par la cyclisation de 14a par le sulfure de carbone déjà effectuée par ILFORD (4), que nous avons reprise dans cette cyclisation le spectre de RMN du produit brut présente un seul pic correspondant au méthyle, montrant ainsi qu'il s'agit d'un produit unique puisque les signaux des pics méthyles dans les différents produits isomères apparaissent à des champs différents comme nous le verrons plus loin. Nous avons désulfuré 17 en milieu neutre par le nickel Raney et en milieu acide nitrique en présence de nitrite de sodium à température ambiante ; les deux

désulfurations ont conduit au même produit 16a éliminant ainsi la structure transposée 18.

L'action du formiate d'éthyle sur 14a conduit à un produit présentant en RMN quatre pics (deux méthyles et deux protons) ; l'un des groupes de signaux a été identifié à ceux donnés par 16a tandis que le second est attribué à 19a. Ce dernier a été séparé par recristallisation fractionnée ; chauffé en milieu acide ou simplement en milieu neutre dans l'alcool il conduit à 20a dont nous avons démontré la structure de façon univoque par sa synthèse à partir de la diamino-3,4 céto-5 méthyl-6 dihydro-4,5 triazine 21a. Il est donc vraisemblable que 19a est le produit de cyclisation normal sur l'atome d'azote en 4 du cycle triazine qui se transpose en 20a ; comme il sera vu ultérieurement, les données spectrales UV et RMN confirment ces résultats.

L'action de l'acide acétique* sur 14a à température ambiante donne comme dans le cas de l'acide formique le produit d'addition non cyclisé 15b qui avait été préparé antérieurement par ILFORD (4) par action de l'acétylhydrazide sur la méthylmercapto-3 hydroxy-5 méthyl-6 triazine 22, et par HADACEK et coll. (22) par action de l'acide thioacétique sur 14a. Traité en milieu acide 15b conduit à 16b que l'on peut obtenir directement par action de l'acide acétique à chaud sur 14a. Nous avons prouvé la structure de 16b par sa synthèse univoque à partir du diamino-3,4 méthyl-5 triazole-1,2,4. Par ailleurs, le spectre de RMN des produits bruts obtenus, soit à partir de 15b soit par action directe de l'acide acétique sur 14a, montre que la cyclisation conduit seulement à 16b.

Différentes tentatives de cyclisation de 14a par l'acétate d'éthyle ont été tentées : ébullition à reflux dans l'alcool, réaction en tube scellé à différentes températures et pendant des temps variés ; elles n'ont jamais abouties. Par contre l'orthoacétate d'éthyle a conduit par chauffage en tube scellé, uniquement à 16b. De façon à identifier éventuellement le produit transposé correspondant à la cyclisation sur l'atome d'azote en 4 du cycle triazine 20b, nous l'avons synthétisé par action de l'acide acétique sur la diamino-3,4 céto-5 méthyl-6 dihydro-4,5 triazine 21a. Nous avons préparé l'hydrazone 23a dont les différents essais de cyclisation par le brome ou le tétracétate de plomb dans l'acide acétique selon POLLAK et TISLER (23) n'ont jamais aboutis.

(*) les cyclisations par l'acide acétique ont été effectuées en collaboration avec B. BRIZON (21).

Le chlorure de benzoyle réagit à température ambiante sur 14a pour donner la benzoylhydrazino-3 hydroxy-5 méthyl-6 triazine 15c. Cependant il n'a pas été possible de cycliser 15c malgré de nombreuses tentatives : chauffage prolongé dans l'alcool en milieu acide ou basique, dans le diméthylsulfoxyde dans le toluène, chauffage au-dessus de son point de fusion sous pression normale et réduite, ainsi qu'en tube scellé. Ceci nous permet de penser que le produit décrit par HADACEK (2) n'est pas le produit de cyclisation. Devant cet échec, nous avons préparé l'hydrazone 23b ; par cyclisation par le brome ou le tétracétate de plomb dans l'acide acétique (23), elle donne avec un rendement de 20 % le produit 20c dont nous avons prouvé la structure par sa synthèse univoque à partir de la diamino-3,4 céto-5 méthyl-6 dihydro-4,5 triazine 21a et du chlorure de benzoyle. Il est donc vraisemblable que l'hydrazone 23b s'est cyclisée en 19b, qui, dans les conditions réactionnelles acides, se transpose en 20c.

Série de l'hydrazino-3 hydroxy-5 triazine-14c

L'acide formique réagit avec 14c à température ambiante pour donner 15d qui se cyclise à chaud en milieu acide ou neutre en 16d. Le spectre de RMN de 16d montre que seule la cyclisation sur l'atome d'azote en 2 du cycle triazine s'est produite. En effet 16d a été préparé de façon univoque par action de l'acide glyoxylique sur le diamino-3,4 triazole-1,2,4 25a ; il est stable vis-à-vis de la chaleur et vis-à-vis des agents acides et basiques, et ne montre aucune réaction de transposition. L'action du formiate d'éthyle sur 14c conduit à un produit dont le spectre RMN montre qu'il s'agit d'un mélange : il présente quatre pics dont deux sont attribuables à 16d. Par chauffage de ce mélange, en milieu neutre ou acide, on obtient un nouveau produit dont le spectre de RMN présente toujours quatre pics, dont deux sont encore attribuables à 16d et les deux autres à 20d, dont nous avons prouvé la structure par sa synthèse effectuée par action de l'acide formique sur la diamino-3,4 céto-5 dihydro-4,5 triazine 21c. On doit noter également que les proportions relatives de 16d dans le mélange brut avant et après chauffage, n'ont pas variées. 16d a pu être isolé par recristallisation fractionnée qui permet également d'isoler un mélange de 19c et 20d, montrant ainsi que 19c se transpose en 20d lors de la recristallisation. Ce comportement confirme l'hypothèse faite plus haut que 20c provient de 19b qui se transpose facilement, et est en accord avec la transposition de 19a en 20a.

L'action de l'acide acétique sur 14c conduit au produit cyclisé 16e qui avait déjà été préparé par ILFORD (4) à partir du diamino-3,4 méthyl-5 triazole-1,2,4 25b. Le spectre de RMN du produit brut de réaction ne montre la présence que du seul isomère 16e. Le produit 20e, isomère transposé du produit de cyclisation sur l'atome d'azote en position 4 du cycle triazine, a été obtenu par action de l'acide acétique sur 21c.

L'acétate d'éthyle comme précédemment ne réagit pas avec 14c, mais l'orthoacétate conduit, contrairement au formiate d'éthyle, au seul produit 16e et non au mélange d'isomères.

Série de l'hydrazino-3 hydroxy-5 phényl-6 triazine (14b)

De la même façon, nous avons examiné le cas de l'hydrazino-3 hydroxy-5 phényl-6 triazine 14b ; ILFORD (4) avait déjà préparé 16f à partir du diamino-3,4 triazole-1,2,4 25a et de l'acide phénylglyoxylique ; nous l'avons obtenu par action à chaud de l'acide formique ou du formiate d'éthyle sur 14b. L'action de l'acide formique à température ambiante conduit à 15e qui se cyclise par la chaleur ou en milieu acide en 16f. Les spectres de RMN montrent que la cyclisation conduit à un seul produit.

Donc contrairement aux deux séries précédentes, le formiate d'éthyle ne conduit qu'au seul isomère dont la cyclisation a mis en jeu l'atome d'azote en 2 du cycle triazine. 20f a été synthétisé de façon univoque à partir de la diamino-3,4 céto-5 phényl-6 dihydro-4,5 triazine 21b.

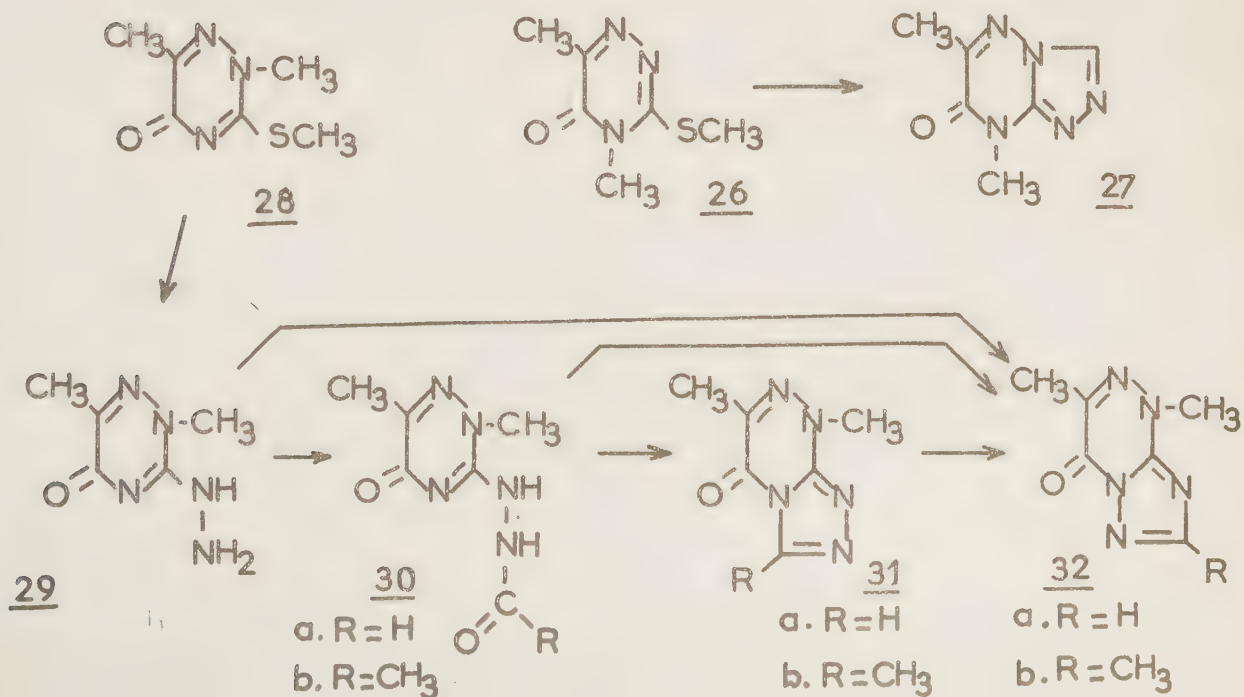
De façon à parvenir aux produits non transposés de structure sûre, nous avons étudié la cyclisation d'hydrazino-3 hydroxy-5 triazines substituées par un groupement méthyle soit en position 2 soit en position 4. L'hydrazino-3 céto-5 diméthyl-4,6 dihydro-4,5 triazine n'a pu être préparée ni par DORNOW (6) ni par nous-mêmes à partir de l'hydrazine et de la méthylmercapto-3 céto-5 diméthyl-4,6 dihydro-4,5 triazine. Nous avons cependant préparé la diméthyl-6,8 céto-7 dihydro-7,8 s-triazolo (3,4-b) triazine 27 par ébullition de la méthylmercapto-3 diméthyl-4,6 céto-5 dihydro-4,5 triazine 26 dans l'alcool en présence de formylhydrazide pendant une semaine ; 27 qui est seul obtenu ainsi que le confirme le spectre, du produit brut, de RMN, est stable en milieu acide, en milieu neutre et à chaud.

L'hydrazino-3 céto-5 diméthyl-2,6 dihydro-2,5 triazine 29 a été obtenue à partir de la méthylmercapto-3 céto-5 diméthyl-2,6 dihydro-2,5 triazine 28 selon DORNOW (6) ; cet auteur examinant l'action de l'acide formique sur 29 indique obtenir sans autre démonstration, le produit de

cyclisation normal 31a. Nous avons repris cette réaction et obtenu par cyclisation par l'acide formique à chaud un produit identique à celui décrit par DORNOW ; si la réaction est effectuée à température ambiante on isole 30a qui est stable à chaud, mais qui se cyclise dans le produit précédent en milieu acide.

Cependant la cyclisation effectuée par le formiate d'éthyle conduit à un produit cyclisé, différent de celui obtenu en milieu acide, mais présentant la même analyse pondérale ; chauffé en milieu acide ou neutre il fournit le produit obtenu directement par cyclisation acide. Ceci nous permet de penser que le produit obtenu par DORNOW (6) n'est pas le produit normal de cyclisation, 31a, mais le produit transposé 32a ; 31a étant obtenu normalement par cyclisation en milieu neutre. Ce résultat est compatible avec ceux trouvés antérieurement et est confirmé par l'étude des spectres UV et de RMN (voir ci-dessous).

Un comportement absolument analogue a été mis en évidence lors de cyclisations effectuées avec l'acide acétique et l'orthoacétate d'éthyle. En effet 29 traité par l'acétate d'éthyle ne réagit pas, mais en présence d'orthoacétate d'éthyle il conduit à 31b isomérisable par la chaleur ou en milieu acide ou neutre en 32b ; celui-ci est obtenu directement lors de l'action de l'acide acétique à chaud sur 29 ou par cyclisation de 30b qui provient de l'addition à température ambiante de l'acide acétique sur 29.



Ainsi les résultats précédents montrent que dans tous les cas la cyclisation en milieu acide s'est effectuée vers l'atome d'azote en 2 du cycle triazine sauf si $R' = C_6H_5$ pour lequel elle a été impossible.

La cyclisation sur l'atome d'azote en 4 ne se fait qu'en milieu neutre et si $R = H$ ou CH_3 et $R' = H$. Si $R' = CH_3$, que le pH soit acide ou neutre, la cyclisation ne s'effectue que vers l'atome d'azote en 2 sauf si cette position est bloquée, auquel cas elle a lieu en 4.

Les produits cyclisés en position 4, c'est-à-dire de structure s-triazolo(3,4-c) triazine se transposent rapidement en s-triazolo (2,3-c) triazines, alors que ceux cyclisés en position 2, les s-triazolo (3,4-b) triazines, sont stables.

Ces résultats montrent que la nucléophilicité n'est pas seule à intervenir dans la cyclisation des hydrazino-3 as-triazines. Le mécanisme réactionnel le plus vraisemblable est celui qui fait intervenir l'hydratation en α de la jonction des deux cycles (11) (16) ; en effet cette hydratation n'est possible que pour les isomères s-triazolo (3,4-c) triazine et impossible pour les isomères s-triazolo (3,4-b) triazine, ce qui explique que l'on observe la transposition de la série s-triazolo (3,4-c) triazine, alors que le mécanisme par zwitterion (19), est envisageable pour les deux isomères et ne permet pas d'expliquer leur différence de comportement.

Spectres U.V.

Les spectres IR présentent de trop faibles différences entre les divers isomères cyclisés et ne peuvent pas être utilisés dans le but de leur identification ; de plus ils sont compliqués par la présence de la

tautomérie céto-énol de la fonction hydroxy en position 5 du cycle triazine, qui fait apparaître une bande $C=O$ extrêmement proche des bandes $C=N$. Au contraire, les spectres UV sont susceptibles d'aider aux identifications des produits cyclisés en 2 ou en 4 ou non cyclisés. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

Les produits du type A non cyclisés présentent en dehors d'une bande vers 210-220 $m\mu$ qui ne suit pas la loi de Beer, une seule inflexion aux environs de 235-240 $m\mu$, sauf si $R = C_6H_5$ où la conjugaison fait apparaître une bande à 286 $m\mu$ avec un ϵ voisin de 12 000. La position de l'inflexion ne semble pas affectée par la passage de $R = H$ à $R = CH_3$, mais subit un faible effet bathochrome si on passe de $R' = H$ à $R' = CH_3$.

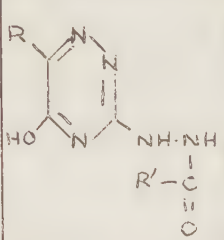
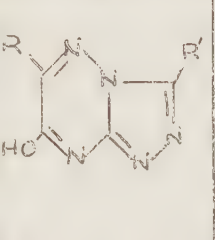
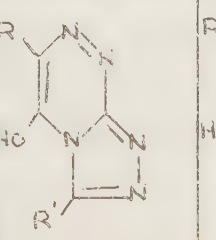
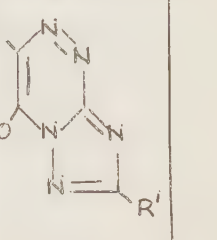
Il est à noter que le spectre du produit N-méthylé en position 2 est notablement différent : l'inflexion se présente à 252 $m\mu$; ceci laisse à penser que la structure des produits N-méthylés en 2 et non N-méthylés est différente : Dès que les produits sont cyclisés il apparaît une nouvelle bande entre 270 et 335 $m\mu$. Si les produits sont du type B cette bande apparaît à 295 $m\mu$ avec un ϵ de 7600 ; dans le cas où $R = R' = H$, l'introduction d'un méthyle sur le cycle triazine provoque comme prévu un effet hypsochrome de 10 $m\mu$ et hypochrome, alors qu'une substitution phényle provoque un léger effet bathochrome et hyperchrome ; si le méthyle est placé sur le cycle triazole, il apporte un effet bathochrome de 5 $m\mu$. Les deux effets semblent être additifs. Dans le cas du produit substitué en position 4 par un méthyle on note un fort effet hypsochrome pour la bande située à grande longueur d'onde ainsi que pour l'inflexion (215 $m\mu$).

Dans le cas des produits du type C cyclisés sur l'atome d'azote en 4 du cycle triazine et non transposés, l'inflexion est remplacée par un maximum à plus haute longueur d'onde tandis que la bande à haute longueur d'onde subit un effet bathochrome important de 30 $m\mu$. L'introduction d'un méthyle sur le cycle triazole apporte un effet bathochrome identique à celui trouvé dans la série B (5 $m\mu$).

Si on introduit un N-méthyle en position 2 du cycle triazine, on observe un déplacement bathochrome de 15 $m\mu$ de la bande à haute longueur d'onde.

De plus, le tableau I permet de constater que la règle de Mason (22) : dans les composés hétéroatomiques contenant des azotes et formés de deux noyaux accolés, les systèmes ortho et para quinoniques peuvent

TABLEAU I

R	R'	A		B		C		D	
						λ_{mp}	ϵ	λ_{mp}	ϵ
H	H	236	5770	235 295	11730 7600			240 296	3840 6375
CH ₃	H	236	15370	230 285	4400 3600	239 315	4810 3150	242 297	1360 5935
C ₆ H ₅	H	286	10570	230 299	10900 8400			267 322	15120 16660
H	CH ₃			230 300	9650 4200			238 296	3150 5905
CH ₃	CH ₃	242	5390	230 289	5900 3800			241 296	3950 6700
CH ₃	C ₆ H ₅	230	12830					242 310	16230 7040
N ₁ -CH ₃ CH ₃	H			215 271	13100 16500				
N ₂ -CH ₃ CH ₃	H	252	7120			243 329	7400 5800	243 300	7000 6600
N ₂ -CH ₃ CH ₃	CH ₃					245 323	7300 6900	246 304	4900 8400

Solvant : Alcohol 95°.

être qualitativement distingués par la plus grande intensité d'absorption de la bande à plus haute longueur d'onde du système para quinonique", ne s'applique pas. En effet si on compare les spectres des produits B et C N-méthylés en 2 et en 4 du cycle triazine, on constate que le produit de structure orthoquinonique B a un coefficient d'extinction molaire de 16500 largement supérieur à celui du produit de structure paraquinonique C dont $\epsilon = 5800$. Une constatation analogue bien que moins nette peut être faite lorsque $R = CH_3$ et $R' = H$: le produit du type B a un ϵ de 3600, celui de type C un ϵ de 3150.

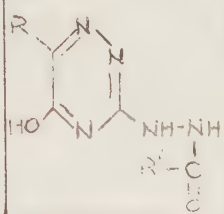
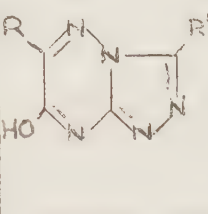
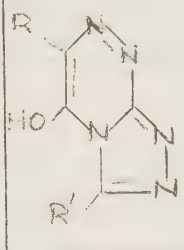
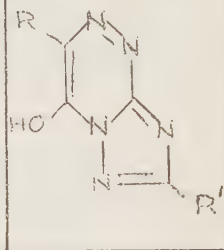
La transposition des produits C en D s'accompagne d'un fort effet hypsochrome de la bande située à plus haute longueur d'onde, entre 18 et 29 μ , sans que la position du maximum intermédiaire soit notablement modifiée. Ceci est à rapprocher du résultat trouvé dans la série de la s-triazolo pyrimidine par ALLEN (11) qui note que le passage de l'isomère normal de cyclisation de type C à son isomère transposé de type D s'accompagne, pour la bande située à plus haute longueur d'onde, d'un effet hypsochrome variant avec la substitution entre 16 μ et 26 μ . Ce résultat confirme les attributions de structure faites antérieurement et permet de déterminer à priori parmi un couple de produits, l'arrangement des atomes d'azote.

Le passage de $R = H$ à $R = CH_3$ ou $R' = H$ à $R' = CH_3$ n'apporte pratiquement pas de modifications ni dans la position des bandes ni dans leur intensité. L'introduction de N-méthyle en 4 n'apporte pas comme précédemment de modifications notables, ce qui laisse penser que la structure des produits D est certainement déplacée vers la forme céto paraquinonique dans le solvant utilisé (alcool 95°).

Spectres R.M.N.

La confirmation des structures peut être également trouvée lors de l'étude des spectres RMN rassemblés dans le Tableau II. Les produits du type A non cyclisés pour lesquels $R' = H$, possèdent tous un signal aux environs de 1,90 τ , ce qui a permis dans le cas où $R = H$ d'attribuer au proton triazinique le signal situé à 2,63 τ . Il est à constater que dans le cas où $R = CH_3$, quel que soit R' , le signal donné par le méthyle

TABLEAU II

F	R	A	B	C	D
					
H	H	1,90 2,63	0,93 2,10	0,79 2,34	1,60 2,15
CH ₃	H	1,90 7,78	1,02 7,68	0,87 7,72	1,60 7,63
C ₆ H ₅	H	1,80 1,95 2,53	0,83 2,00 2,45		1,68 1,95 2,50
H	CH ₃		2,15 7,52		2,23 7,58
CH ₃	CH ₃	7792 8,10	7,53 7,75		7,62 7,70
CH ₃	C ₆ H ₅	2,07 2,50 7,95			1,83 2,45 7,66
N ₄ -CH ₃ CH ₃	H		0,90 6,40 7,67		
N ₆ -CH ₃ CH ₃	H	1,99 6,42 7,95		0,83 6,00 7,73	1,68 6,06 7,69
N ₆ -CH ₃ CH ₃	CH ₃			6,46 7,90 7,71	6,42 7,60 7,71

Enregistrés dans le D.S. 16

est toujours situé à des champs plus faibles que celui donné par le méthyle de l'hydrazino-3 hydroxy-5 méthyl-6 triazine initiale qui est situé à 7,98 τ .

Les protons ou méthyles situés en position 6 du cycle triazine résonnent respectivement à des champs plus élevés pour les produits de type A que pour les produits cyclisés de type B, C, et D.

De façon analogue on constate que dans les produits non cyclisés de type A, les protons de la substitution formyl, acétyl ou benzoyl, résonnent à des champs plus élevés que ces mêmes protons dans les produits cyclisés de type B, C ou D. Dans ces derniers lorsque $R = R' = H$, l'attribution des divers glissements chimiques a été faite par comparaison avec les produits où $R = CH_3$ ou C_6H_5 , $R' = H$ et $R = H$, $R' = -CH_3$; on en déduit que le proton situé sur le cycle triazine résonne toujours plus haut que celui situé sur le cycle triazole. Il en est de même pour les méthyles. Par ailleurs, l'introduction d'un N-méthyle sur le cycle triazine soit en 2 soit en 4, ne modifie pas de façon sensible la valeur des glissements chimiques par rapport à ceux des produits correspondants non N-méthyles, ce qui pourrait indiquer que dans le diméthylsulfoxyde la structure des produits N-méthylés et non N-méthyles sont semblables.

On remarque également que les substitutions portées par le cycle triazole résonnent à des champs beaucoup plus hauts dans les produits D que dans les produits B, qui résonnent eux-mêmes légèrement plus haut que les produits C, principalement si la substitution est un proton.

- PARTIE EXPERIMENTALE -

Les points de fusion (non corrigés) ont été pris en capillaire. Les analyses ont été effectuées par le Service Central de Micro-analyse du C.N.R.S.

Les spectres U.V ont été déterminés par nous-mêmes au moyen d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer 137 UV.

Les spectres I.R ont été enregistrés par nous-mêmes dans le DMSO au moyen d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer Infracord.

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un appareil Varian A-60 du laboratoire de Résonance Magnétique Nucléaire de la Faculté des Sciences de Montpellier.

Hydrazino-3 hydroxy-5 méthyl-6 triazine 14a

Selon (23) par action de l'hydrazine sur la mercapto-3 hydroxy-5 méthyl-6 triazine.

Formylhydrazino-3 hydroxy-5 méthyl-6 triazine 15a

a.) 500 mg de 14a sont dissous dans le minimum d'acide formique à température ambiante, on abandonne une heure et filtre le précipité. Ce produit présente un double point de fusion, $F = 228^\circ$, puis $F = 266^\circ$ (eau) Rdt = 80 %.

Analyse $C_5H_7O_2N_5$, Calc. % : C 35,50 H 4,17

Tr. : 35,59 4,25

b.) 2 g de mercapto-3 hydroxy-5 méthyl-6 triazine (26) et 500 mg de formylhydrazine sont dissous dans l'alcool, on porte une semaine à reflux puis concentre à sec, $F = 228^\circ$ et 265° (eau), Rdt = 40 %

Analyse $C_5H_7O_2N_5$, Calc. % : C 35,50 H 4,17

Tr. : 35,51 4,66

Spectre IR : bande à 1570, 1645, 1705 cm^{-1} .

Hydroxy-7 méthyl-6 s-triazolo (3,4-b) triazine 16a

a.) 500 mg de 15a placés dans 10 cm³ d'acide formique sont portés à reflux pendant 15 mn. La solution est évaporée à sec, $F = 275^\circ$ - 280° (eau), Litt. : $F = 266^\circ$ (1), $F = 275^\circ$ (3), Rdt. = 80 %.

Analyse $C_5H_5ON_5$, Calc. % : C 39,73 H 3,33

Tr. : 39,71 3,42

Spectre IR : bande 1565, 1620, 1705 cm^{-1} .

b.) 1 g de 14a placé dans 20 cm³ d'acide formique sont portés 1 h. à reflux. La solution est évaporée à sec, $F = 275^\circ$ - 280° (eau), Rdt. = 80 %

Analyse $C_5H_5ON_5$, Calc. % : C 39,73 H 3,33

Tr. : 39,72 3,44

c.) 2g de 17 préparé selon (4) sont ajoutés lentement et en agitant à une solution de 2cm³ de HNO_3 et de 4 cm³ d'eau contenant quelques grains de $NaNO_2$ et on filtre, $F = 275^\circ$ - 280° (eau), Rdt. = 60 %.

Analyse $C_5H_5ON_5$, Calc. % : C 39,73 H 3,33

Tr. : 39,84 3,48

d.) La désulfuration de 17 selon (4) par le nickel Raney donne le même produit, F = 275-280°.

Hydroxy-5 méthyl-6 s-triazolo (3,4c) triazine 19a

A une solution de 10 cm³ de formiate d'éthyle et de 50 cm³ d'alcool, on ajoute 5 g de 14a, porte 48 h à reflux et évapore. Le spectre de RMN du produit brut de réaction montre la présence de 3 et 5 dans les proportions égales, leur séparation est effectuée par recristallisation fractionnée dans l'eau, F = 248°(eau), Rdt = 40 %.

Analyse C₅H₅ON₅, Calc. % : C 39,73 H 3,33
Tr. : 39,69 3,54

Hydroxy-1 méthyl-4 s-triazolo(2,3c) triazine 20a

a.) 10cm³ d'acide formique contenant 1 g de 19a sont portés 48h à reflux et évaporés, F = 253-256° (eau), Rdt = 90 %, Litt. F = 250-251° (10) F = 254-256° (27).

Analyse C₅H₅ON₅, Calc. % : C 39,73 H 3,33
Tr. : 39,87 3,44

b.) Selon la méthode de DORNOW (10) à partir de 21a, F = 254-255° (eau).

Analyse C₅H₅ON₅, Calc. % : C 39,73 H 3,33
Tr. : 39,75 3,42

Acéthylhydrazine-1 hydroxy-5 méthyl-6 triazine 15b

2g de 14a sont dissous à température ambiante dans le minimum d'acide acétique, abandonnés une heure, on évapore à sec à température ambiante par un courant d'air, F = 240-242° (eau), Rdt. = 80 %, Litt. F = 241° (4) F = 235-236° (22).

Analyse C₆H₉O₂N₅, Calc. % : C 39,34 H 4,95
Tr. : 39,20 5,25

Diméthyl-3,6 hydroxy-1 s-triazolo (3,4-b) triazine 15b

a.) 1 g de 15b sont portés 2 h à reflux dans 15 cm³ d'acide acétique. La solution est évaporée à sec, F = 240-242°(alcool), Rdt. = 70 % Litt. F = 245-246° (4).

Analyse C₆H₇ON₅, Calc. % : C 43,63 H 4,27
Tr. : 43,73 4,18

b.) 2 g de 14a en solution dans 20 cm³ d'acide acétique sont portés une heure à reflux, on évapore, F = 240-242°, Rdt = 80 %.

Analyse $C_6H_7ON_5$, Calc. % : C 43,63 H 4,97
Tr. : 43,66 4,24

c.) 0,015 mole de 14a et 0,015 mole d'orthoacétate d'éthyle dans 50 cm³ d'alcool sont chauffés en tube scellé à 150° pendant 1h 30 et évaporés à sec, F = 241-242° (alcool), Rdt = 65 %.

Analyse $C_6H_7ON_5$, Calc. % : C 43,63 H 4,27
Tr. : 43,56 4,18

d.) selon la méthode d'ILFORD (4) par action de l'acide pyruvique sur le diamino-3,4 méthyl-5 triazole, F = 243-244°

Diméthyl-2,6 hydroxy-7 s-triazolo (2,3-c) triazine 11

Préparé selon la méthode de DORNOW (10) par action de l'anhydride acétique sur 21a, F = 262°(eau), Rdt = 60 %, Lit. F 250-255° (10)

Analyse $C_6H_5ON_5$, Calc. % : C 43,63 H 4,27
Tr. : 43,74 4,36

Acétylhydrazono-3 hydroxy-5 méthyl-6 triazine 23a

Une solution de 2 g de 14a et 1 g d'acétaldéhyde dans 30 cm³ d'alcool est portée 1 heure à reflux et évaporée, F = 296-297°, Rdt = 85 % (eau-alcool).

Analyse $C_5H_9ON_5$, Calc. % : C 38,70 H 5,85
Tr. : 38,55 5,92

Benzoylhydrazino-3 hydroxy-5 méthyl-6 triazine 15c

A une suspension de 14a dans l'alcool, on ajoute à température ambiante la quantité stoechiométrique de chlorure de benzoyle, après 10 mn d'agitation on filtre, F = 265-266 (eau-alcool), Rdt = 90 %

Analyse $C_{11}H_{10}O_2N_5$, Calc. % : C 53,87 H 4,52
Tr. : 53,80 4,45

Benzoylhydrazono-3 hydroxy-5 méthyl-6 triazine 23b

L'aldéhyde benzoïque et 1 en quantité stoechiométrique placés dans l'alcool sont portés une heure à reflux, refroidis ; le précipité est filtré, F = 302° (eau-alcool).

Analyse $C_{11}H_{11}ON_5$, Calc. % : C 57,63 H 4,84
Tr. : 57,61 4,96

Phényl-2 méthyl-6 hydroxy-7 s-triazolo (2,3-c) triazine 20c

a.) A une suspension de 1,2 g de 23b dans 15 cm³ d'acide acétique glacial on ajoute 2,3 g de $Pb(AcO)_4$ et on chauffe pendant 30 mn à 60°.

Après addition de 30 cm³ d'eau on neutralise par du bicarbonate de sodium et filtre; F = 296-297° (eau-alcool), Rdt = 20 %.

Analyse C₁₁H₉ON₅ : Calc. % C 58,14 H 3,99

Tr. 57,93 4,02

b.) 2 g de 21a placé dans 10 cm³ de chlorure de benzoyle sont chauffés 3 h à reflux ; le mélange est refroidi et filtré, F = 298-300° (eau) Rdt = 70 %

Analyse C₁₁H₉ON₅, Calc. % : C 58,14 H 3,99

Tr. : 58,00 4,02

Formylhydrazine-3 hydroxy-5 triazine 15d

500 mg de 14c préparé selon (25) sont dissous à température ambiante dans le minimum d'acide formique, abandonné 30 mn. La solution est évaporée sous vide à température ambiante, F = 205-206°(eau) Rdt = 80 %

Analyse C₄H₅O₂N₅, Calc. % : C 30,97 H 3,25

Tr. : 30,94 3,33

Spectre IR : bande à 1590, 1660 et 1715 cm⁻¹.

Hydroxy-5 s-triazolo (3,4-b) triazine 16d

a.) 500 mg de 15d placé dans 10 ml d'acide formique sont portés 1/4 d'heure à reflux et évaporés à sec sous vide, F = 267-268° (eau-alcool), Rdt = 80 %, Litt. F = 271-272° (4).

Analyse C₄H₃ON₅, Calc. % : C 35,04 H 2,21

Tr. : 34,96 2,33

b.) 500 mg de 14c placés dans 10 ml d'acide formique sont portés une heure à reflux et évaporés à sec sous vide, F = 267-268° (eau-alcool) Rdt = 90 %

Analyse C₄H₃ON₅, Calc. % : C 35,04 H 2,21

Tr. : 34,93 2,39

c.) Selon (4) par action de l'acide glyoxylique sur le diamino-3,4 triazole-1,2,4, F = 271-272°

Hydroxy-5 s-triazolo (3,4-c) triazine 19c

2g de 14c placés dans une solution de 10cm³ de HCO₂Et et 50 cm³ d'alcool sont portés 48 h à reflux et évaporés. Le spectre de RMN du produit brut montre qu'il y a un mélange de 80 % de 16d et 20 % de 19c. 16d a pu être isolé par recristallisation fractionnée qui apporte aussi un mélange de 19c et 20d dont les proportions augmentent au détriment de 19c lors des recristalli-

sations successives.

Hydroxy-7 s-triazolo (2,3-c) triazine 20d

a.) A partir du mélange réactionnel obtenu précédemment et après séparation de 16d, par chauffage prolongé avec ou sans solvant acide ou neutre (acide formique ou alcool ou eau), $F = 240^\circ$ (eau-alcool).

Analyse $C_4H_3ON_5$, Calc. % : C 35,04 H 2,21

Tr. : 35,10 2,31

b.) Une solution de 5 g de 21 c dans 30 cm³ d'acide formique est chauffée 4 h à reflux et évaporée à sec. $F = 240-242^\circ$ (eau-alcool), Rdt = 75 %.

Analyse $C_4H_3ON_5$, Calc. % : C 35,04 H 2,21

34,96 2,34

Diamino-3,4 céto-5 dihydro-4,5 triazine 21c

A une solution de 0,1 mole de bromhydrate de diamino-1,3 guanidine dans 100 cm³ d'eau on ajoute 0,1 molé d'acide glyoxylique et porte au bain marie jusqu'à dissolution du précipité formé, refroidit, neutralise par du bicarbonate de sodium et filtre, $F = 257^\circ$ (eau), Rdt = 85 %

Analyse $C_3H_5ON_5$, Calc. % C : 28,35 H 3,97

Tr. : 28,28 4,10

Méthyl-3 hydroxy-7 s-triazolo (3,4-b) triazine 16e

a.) 1 g de 14c placé dans 20 cm³ d'acide acétique sont chauffés deux heures à reflux. La solution est évaporée, $F = 294^\circ$ (eau-alcool) Litt.F = $275^\circ-280^\circ$ (4)

Analyse $C_5H_5ON_5$, Calc. % C 39,73 H 3,33

Tr. 39,65 3,32

b.) Selon (4), $F = 294^\circ$

Méthyl-2 hydroxy-7 s-triazolo (2,3-c) triazine 20e

Une solution de 5 g de 21c dans 30 cm³ d'anhydride acétique est chauffée 4 h à reflux et évaporée, $F = 216-217^\circ$ (eau), Rdt = 80 %

Analyse $C_5H_5ON_5$, Calc. % : C 39,73 H 3,33

Tr. : 39,88 3,43

Formylhydrazine-3 hydroxy-5 phényl-6 triazine 15f

1 g de 14b préparé selon (25) est dissous à température ambiante dans le minimum d'acide formique, la solution est évaporée par un

courant d'air à température ambiante, $F = 231^{\circ}$ (eau-alcool), Rdt = 75 %.

Analyse $C_{10}H_9O_2N_5$, Calc. % : C 51,94 H 3,92 N 30,29

Tr. : 52,00 3,96 30,17

Phényl-6 hydroxy-7 s-triazolo(3,4-b) triazine 16f

a.) 500 mg de 15f sont chauffés pendant une heure dans 10cm³ d'acide formique à reflux. La solution est évaporée à sec, $F = 270-271^{\circ}$ (eau-alcool), Rdt = 90 %, Litt. $F = 274^{\circ}$ (4)

Analyse $C_{10}H_7ON_5$, Calc. % : C 56,33 H 3,31

Tr. : 56,32 3,41

b.) 500 mg de 14b sont chauffés dans 10 ml d'acide acétique à reflux pendant 1 h ; après évaporation un solide cristallise, $F = 270-271^{\circ}$ (eau-alcool), Rdt = 83 %

Analyse $C_{10}H_7ON_5$, Calc. % C 56,33 H 3,31

Tr. : 56,41 3,30

c.) 2 g de 14b sont placés dans une solution de 10 cm³ de formiate d'éthyle et 50 cm³ d'alcool et portés 48 h à reflux et évaporés. $F = 270-272^{\circ}$ (eau-alcool), Rdt = 68 %.

Analyse $C_{10}H_7ON_5$, Calc. % : C 56,33 H 3,31

Tr. : 56,28 3,47

d.) préparé selon (4) $F = 274^{\circ}$

Diamino-3,4 céto-5 phényl-6 dihydro-4,5 triazine 21b

A une solution de 0,1 mole de bromhydrate de diaminoguanidine dans 100 cm³ d'eau, on ajoute 0,1 mole d'acide phénylglyoxylique et porte au bain marie en agitant jusqu'à ce que le précipité soit dissout, on refroidit, neutralise par du bicarbonate de sodium et filtre. $F = 228-230^{\circ}$ (sublimé) Rdt = 78 %

Analyse, $C_9H_9ON_5$, Calc. % : C 53,19 H 4,46

Tr. : 53,32 4,41

Phényl-6 hydroxy-7 s-triazolo(2,3-c) triazine 20f

Une solution de 5 g de 28 dans l'acide formique est chauffée 24 h à reflux et évaporée. $F = 246-247^{\circ}$ (alcool), Rdt = 77 %, Litt. $F = 236-237^{\circ}$ (27).

Analyse $C_{10}H_7ON_5$, Calc. % : C 56,33 H 3,31
Tr. : 56,39 3,33

Diméthyl-6,8 céto-7 dihydro-7,8 s-triazolo (3,4-b) triazine 27

5 g de 26 préparés selon (28) et 1 g de formylhydrazide dissous dans 50 cm³ d'alcool sont portés une semaine à reflux et évaporés. F = 175-177°(sublimé), Rdt = 60 %.

Analyse $C_6H_7ON_5$, Calc. % : C 43,63 H 4,27 O 9,69
Tr. : 43,57 4,42 9,45

Formylhydrazino-3 céto-5 diméthyl-2,6 dihydro-2,5 triazine 30a

500 mg de 29 préparés selon (6) sont dissous à température ambiante dans le minimum d'acide formique, abandonnés pendant 30 mn et évaporés par un courant d'air, à température ambiante. F = 237-238° (méthanol), Rdt = 75 %.

Analyse $C_6H_9O_2N_5$, Calc. % : C 39,34 H 4,95
Tr. : 39,44 5,08
Spectre IR : 1520, 1655 et 1720 cm⁻¹.

Céto-5 diméthyl-6,8 dihydro-5,8 s-triazolo (3,4-c) triazine 31a

2 g de 29 sont placés dans une solution de 10 cm³ de formiate d'éthyle dans 50 cm³ d'alcool et portés une nuit à reflux, et évaporés, F = 118° (benzène-éther de pétrole), Rdt = 65 %.

Analyse $C_6H_7ON_5$, Calc. % : C 43,63 H 4,27
Tr. : 43,64 4,37

Diméthyl-4,6 céto-7 dihydro-4,7 s-triazolo (2,3-c) triazine 32a

2 g de 29 placés dans 20 cm³ d'acide formique sont portés une heure à reflux et évaporés, F = 128-129° (benzène-éther de pétrole, Rdt = 75 %, Litt. F = 131° (16).

Analyse $C_6H_7ON_5$, Calc. % : C 43,63 H 4,27
Tr. : 43,58 4,33
Spectre IR : 1570, 1600, 1715 cm⁻¹.

500 mg de 30a sont dissous dans 10 cm³ d'acide formique, portés 1 h à reflux et évaporés. F = 128-129° (benzène-éther de pétrole) Rdt = 80 %.

Analyse $C_6H_7ON_5$: Calc. % C 43,63 H 4,27
Tr. 43,71 4,28

Triméthyl-3,6,8 céto-5 dihydro-5,8 s-triazolo(3,4-c) triazine 31b

2 g de 29 placés dans une solution de 10 cm³ d'orthoformiate d'éthyle dans 200 cm³ d'alcool sont portés 24 h. à reflux et évaporés. F = 116-119° (alcool-benzène) Rdt = 60 %.

Analyse C₇H₉ON₅, Calc. % : C 46,92 H 5,06

Tr. : 46,80 5,12

Triméthyl-2,4,6 céto-7 dihydro-4,7 s-triazolo (2,3-c) triazine 32b

a.) 1 g de 29 est traité pendant 90 mn par 25 cm³ d'acide acétique à reflux la solution est évaporée. F = 155-156°(alcool), Rdt = 75 %

Analyse C₇H₉ON₅, Calc. % : C 46,92 H 5,06

Tr. : 46,97 5,11

b.) 1 g de 31b est traité pendant 30 mn par 20 cm³ d'acide acétique à reflux. La solution est évaporée. F = 155-156°, Rdt = 80 %.

- BIBLIOGRAPHIE -

- (1) R. FUSCO et S. ROSSI, Rend. Ist. Lombardo Sci., 1955, 88, 173
- (2) J. HADACEK, Spisy Prirodovedecke Fak. Univ. Brne, 1960, p. 22
Chem. Abstr. 1961, 55, 25977
- (3) A. DORNOW, H. PIETSCH et P. MARX, Chem. Ber., 1964, 97, 2647
- (4) ILFORD Ltd. Brevet Belge, 642.615, Chem. Abstr., 1965, 63, 18127
- (5) F. D'ALO et A. MASSERINI, Ann. Chim. (Italie), 1967, 57, 366
- (6) A. DORNOW, H. MENZEL et P. MARX, Chem. Ber., 1964, 97, 2185
- (7) E. HOGGARTH, J. Chem. Soc., 1950, p. 614
- (8) E. HOGGARTH, J. Chem. Soc., 1952, p. 4817
- (9) E.C. TAYLOR, JR.W.H. GUMPRECHT et R.F. VANCE, J. Amer. chem. Soc.,
1954, 76, 619
- (10) A. DORNOW, H. MENZEL et P. MARX, Chem. Ber., 1964, 97, 2173
- (11) C.F.H. ALLEN, H.R. BEILFUS, D.M. BURNES, G.A. REYNOLDS, J.F. TINKER et
J. Van ALLAN, J. Org. Chem., 1959, 24, 787.
- (12) C. BULOW, Ber., 1909, 42, 2555
- (13) C. BULOW, Ber., 1909, 42, 4638
- (14) E.J. BIRR et W. WALTER, Ber., 1953, 86, 1401
- (15) L.A. WILLIAMS, J. chem. Soc., 1960, p. 1829
- (16) R.G.N. SPICKETT et S.H.B. WRIGHT, J. chem. Soc., 1967, p. 498
- (17) C. TEMPLE, C.L. KUSSNER et J.A. MONTGOMERY, J. Org. Chem., 1965, 30, 3061
- (18) G.W. MILLER et F.L. ROSE, J. Chem. Soc., 1963, p. 5642
- (19) G.W. MILLER et F.L. ROSE, J. Chem. Soc., 1966, p. 2038
- (20) D.D. PERRIN et I.H. PITMAN, Austral. J. Chem., 1965, 18, 471
- (21) B. BRIZON, Diplôme d'Etudes Supérieures, Montpellier, 1967.
- (22) E. KISA et HADACEK, Spisy Prirodovedecke Fak. Univ. Brno, 1963, p. 15
Chem. Abstr., 1964, 60, 12013.
- (23) A. POLLAK et M. TISLER, Tetrahedron, 1966, 22, 2073
- (24) MASON, Chem. Soc. Special Publ. N° 3 p. 139 in L.A. WILLIAMS, J. Org. Chem.,
1961, p. 3049
- (25) D. LIEBERMANN et R. JACQUIER, Bull. Soc. Chim., 1961, p. 383
- (26) J. BOUGAULT et L. DANIEL, C.R. Acad. Sci., 1928, 186, 1216
- (27) A. DORNOW et H. PIETSCH, Chem. Ber., 1967, 100, 2585
- (28) J. GUT, M. PRYSTAS et J. JONAS, Coll. Czech. Chem. Comm., 1961, 26, 986

